

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT(s): Atsushi Kato et al. **DOCKET:** 075834.00447
SERIAL NO: Unassigned **GROUP ART UNIT:** Unassigned
FILED: November 12, 2003 **EXAMINER:** Unassigned
INVENTION: MAGNETIC RECORDING MEDIUM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

S I R:

Applicants hereby submit a certified copy of Japanese Patent Application Number JP2002-367894 filed December 19, 2002, and a certified copy of Japanese Patent Application Number JP2002-367893 filed December 19, 2002, and hereby claims priority in the attached United States patent application under the provisions of 35 USC §119. Applicants request that the claim for priority to these previously filed patent applications be made of record in this application.

Date: November 12, 2003

Respectfully submitted,



(Reg. #37,607)

Robert J. Depke

HOLLAND & KNIGHT LLC

131 South Dearborn Street, 30th Floor
Chicago, Illinois 60603

Tel: (312) 422-9050

Attorney for Applicants

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 4]

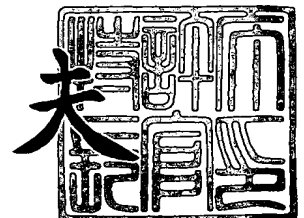
出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290682501

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 加藤 篤

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062199

【住所又は居所】 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル 志賀内外
国特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 富士弥

【電話番号】 03-3545-2251

【選任した代理人】

【識別番号】 100096459

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 剛

【選任した代理人】

【識別番号】 100086232

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 博通

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010607

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、異なる強磁性体からなる磁性塗料を第一磁性層、第二磁性層の順に塗布形成してなる塗布型の磁気記録媒体において、

前記第一磁性層および第二磁性層はともに、脂環族骨格を有するポリエステルポリオールと、ジイソシアネートよりなるポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記ポリウレタン樹脂の含有量は、磁性粉重量に対しての混合比率が前記第一磁性層および第二磁性層で同一であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記ポリウレタン樹脂中に、三級アミンもしくは、スルホン酸金属塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 前記ポリウレタン樹脂中に、三級アミンもしくは、スルホン酸金属塩を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アナログ信号とデジタル信号の両方を記録することができる磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のテレビ放送などでは、デジタル放送やデータ放送が身近になっており、オーディオ・ビデオ向けの磁気記録媒体は、デジタル化に対応した商品が主流となりつつある。

【0003】

アナログからデジタルへの移行期である現在、過去に記録したアナログの記録と新しいデジタル記録を同じ VTR やドライブなどを用いて、共に再生及び編集することができれば、使い勝手の良いものとなることから、マルチに使用できる

VTRやドライブなどのセットも登場してきている。

【0004】

近年の放送局用・業務用デジタルVTRやデータ用ドライブなどでは、デジタル信号の他に、時間信号であるタイムコードや、アナログオーディオの信号も同時に記録するフォーマットが主流である。

【0005】

【特許文献1】 特許第3302397号明細書。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このデジタルの信号とアナログオーディオなどの信号では、周波数や記録される深さの違いから、それぞれの特性を同時に満足することが困難であり、現在でも数多くの検討がなされている。

【0007】

例えば、デジタル記録に合う短波長に対応した微粒子の磁性粉からなる磁性塗料を、アナログ記録として使用される深さである $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに塗布する手法がある。

【0008】

しかしながら、この方法では、磁性層の厚さが厚いために電磁変換特性における出力が低下するなどの自己減磁による厚み損失の問題がある。

【0009】

この問題を解決する手法として、非磁性支持体の表面に非磁性の厚い層を設けて下層とし、この非磁性層上に磁性層を形成してこれを上層とし、磁性層を薄層とすることによって、厚み減磁を減らして高出力を達成する技術が一般的であるが、この方法では、下層が非磁性であることから、アナログ信号には不利なものとなる。

【0010】

この方法に対して、下層をアナログ記録に対応した磁性層とし、さらにその上にデジタル記録に適した磁性層を塗布することで、両者を満足できるM a g - o n - M a gの手法がある。この磁性層の多層化技術では、記録周波数が1 K H z

程度と長いアナログオーディオ信号は、磁気記録媒体の深さ方向で $2 \sim 3 \mu\text{m}$ のところに記録され、これに対して、より短波長のビデオ信号を記録するために使用されるような数MHz～数十MHz帯の記録は、磁気記録媒体表層の $0.3 \mu\text{m}$ 以内に記録される特性を生かした設計をするのが特徴である。

【0011】

即ち、上層には記録周波数が短波長であることから、微粒子の磁性粉末を使用し、下層には、長波長域でも出力が取れる磁気特性を有する磁性粉を使用して、二層に重ねるといった手法である。

【0012】

従来よりこのMagnet-on-Magnetは各種検討されており、VHSなどでのオーディオ信号の上にビデオ信号をオーバーライトするようなフォーマットで多く検討されてきたが、上述したような自己減磁の問題などから、実用化にあたっては、上下層で組み合わされる磁性体のサイズや磁気特性、並びに各層の厚み構成などの制約が厳しいものとなっている。

【0013】

ここで、磁気記録媒体の製造上の問題として、二種類の磁性塗料を重ね合わせて塗布する場合、その粘度特性の差から磁性層表面に細かなスジ（ストリーク）が発生することや、上層と下層の濡れ性の違いから、下層の上に上層がうまくのらず、不連続な塗布抜けなどが発生することがあり、大きな問題となることが多い。このように上層と下層の相性が悪い組み合わせでは、磁性層表面の粗度が悪化することで、ヘッドと磁気記録媒体とのスペーシングにより出力が悪化するため、実使用上の問題となっていた。

【0014】

従来、これらの問題を解決するために、Wet-on-Wetの二層同時塗布では、上下層の塗料粘度差を一定の範囲とする手法がある。その例として、特許文献1では、下層より上層の粘度が50CPS以上高くする手法などが開示されているが、この方法では、スジの発生は抑えられるものの、塗布抜けの発生については効果が無い場合が多い。一方では、はじめに下層のみを塗布して乾燥した後上層を塗布するといったWet-on-Dry方式なども検討されてきたが、これ

らのいずれも効果十分ではなかった。

【0015】

そこで、本発明の目的は、放送局用・業務用 VTR などのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができ、かつ電磁変換特性ならびに耐久性の向上を図ることができる磁気記録媒体を提供することにある、その生産性の向上にも役立つ技術を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、異なる強磁性体からなる磁性塗料を第一磁性層、第二磁性層の順に塗布形成してなる塗布型の磁気記録媒体において、前記第一磁性層および第二磁性層はともに、脂環族骨格を有するポリエステルポリオールと、ジイソシアネートよりなるポリウレタン樹脂を含有することを特徴としている。

【0017】

また前記ポリウレタン樹脂の含有量は、磁性粉重量に対しての混合比率が前記第一磁性層および第二磁性層で同一であることを特徴としている。

【0018】

また前記ポリウレタン樹脂中に、三級アミンもしくは、スルホン酸金属塩を含有することを特徴としている。

【0019】

本発明によれば、前記第一磁性層（下層）に使用される結合剤と及び前記第二磁性層（上層）に使用される結合剤に脂環族含有ポリエステルポリウレタン樹脂を使用することで、塗布性が良好なものとなることから、良好な表面粗度が達成できるものである。

【0020】

ここで脂環族のポリエステルを使用することで、樹脂のガラス転移点温度（ T_g ）が高くなる効果により、磁気記録媒体の耐久性も向上する。これは、脂環族は立体的にかさ高く、さらに環状でリジットな構造を有することから、樹脂骨格で硬さを保持できるためである。

【 0 0 2 1 】

さらに、前記第一磁性層及び前記第二磁性層の脂環族含有ポリエステルポリウレタン樹脂量を磁性粉重量に対しての混合比率が上下層で同一とすること、また、極性基として三級アミンもしくはスルホン酸金属塩を有することでより効果的となる。

【 0 0 2 2 】

この発明により、放送局用・業務用 V T R などのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができかつ電磁変換特性ならびに耐久性を向上させることができる磁気記録媒体を実現することができる。

【 0 0 2 3 】**【発明の実施の形態】**

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。図 1 の、本発明に基づく磁気記録媒体の概略断面図に示すように、本発明に基づく磁気記録媒体 1 は、非磁性支持体 2 上に、磁性粉からなる第一磁性層 3 a（以下、下層磁性層と称することもある）及び第二磁性層 3 b（以下、上層磁性層と称することもある）がこの順に塗布形成されているまた、磁性層と反対の面にバックコート層 4（非磁性）を有しても構わない。

【 0 0 2 4 】**<脂環族含有ポリエステルポリウレタン樹脂について>**

本発明で使用する脂環族含有ポリエステルポリウレタン樹脂は、シクロヘキサン環に代表される脂環族を有するポリエステルポリオールをジイソシアネートよりなる樹脂である。

【 0 0 2 5 】

従来から問題となっている重層塗布上のスジの発生や、表面性の悪化について、これまで、塗料粘度や、塗布速度によるせん断力応力の違い（レオロジー特性の違い）、表面張力（濡れ性）などを中心に検討されてきた。本発明者は、磁性塗料の上下層のウレタン基濃度とより密接な関係があることに着目し、本発明に至った。

【 0 0 2 6 】

すなわち、一般に磁気記録媒体の結合剤として使用されるポリウレタン樹脂中に含有するウレタン基は、有機溶剤中で凝集力が強く、多すぎると塗料粘度の上昇や分散性の悪化を招き、塗布表面の悪化を招く。このため、塗料中でも凝集しやすくなるウレタン基濃度をコントロールすることで、ダイによる二層同時塗布（Wet-on-Wet）で塗布したときのスジの発生を抑えることが可能となる。本発明におけるポリウレタン樹脂中のウレタン基濃度は、好ましくは $0.5 \text{ mmol/g} \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ である。

【0027】

ウレタン基濃度をコントロールする手法としては、上層と下層の塗料の凝集力を同一とするため、同一ウレタン基濃度のポリウレタン樹脂を同量使用することが効果的である。

【0028】

本発明では、先述の手法とともに、ポリウレタン樹脂の樹脂骨格により、ウレタン基による凝集力をコントロールする手法を併用することで、その相乗効果により、Wet-on-Wetでの塗布後の表面性を大幅に改善できる。本発明で使用する脂環族は、立体的にかさ高くまた構造的にリジットな（硬い）分子構造を有する。このため、脂環族骨格をポリウレタン樹脂中に導入することで、ウレタン基の凝集力を阻害するとともに、ポリウレタン樹脂としての硬さの指標であるガラス転移点温度（ T_g ）を高くする働きをもつ。 T_g を高くすることで、磁気記録媒体の耐久性を良好にする働きも付与される。本発明ではこの脂環族骨格を有するポリエステルポリオールを用いて、ジイソシアネートと重合することでポリウレタン樹脂とするものを使用する。

【0029】

＜脂環族含有ポリエステルポリウレタン樹脂の原料ならびに製法について＞

ポリウレタン樹脂は、原料となる活性水素化合物とジイソシアネートからなる樹脂化合物であり、本発明において使用される活性水素化合物としては、脂環族骨格を有するグリコールとジカルボン酸からなるポリエステルと、その他のグリコールからなる。また、極性基導入源として、スルホン酸金属塩を含有したポリエステルもしくは、三級アミンを含有したポリエステルや、三級アミンを含有す

る単分子のグリコールを含有する。

【0030】

脂環族骨格を有するグリコール成分としては、例えば、シクロヘキサンジオール（CHD）のシクロヘキサンジメタノール（CHDM）、水添ビスフェノール A（H-BPA）などやこれらの各種の置換体が挙げられる。これらをジカルボン酸と脱水縮合することによりポリウレタン樹脂原料のポリエステルを得ることができる。ジカルボン酸としてたとえば、テレフタル酸（以下TPと略称する）、イソフタル酸（以下IPと略称する）、オルトフタル酸等のフタル酸誘導体、コハク酸、アジピン酸（以下AAと略称する）、セバシン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸や、それらの酸エステル、酸無水物等が使用できる。

【0031】

脂環族骨格を有するグリコール以外のグリコール成分としては、低分子ポリオールすなわち、水、エチレングリコール（EG）、1,3-プロピレングリコール（PG）、1,2-PG、1,4-ブタンジオール（BG）、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサンジオール（HG）、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、TMP、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等も用いることができる。

【0032】

ジイソシアネート化合物として例えば、2,4-トルエンジイソシアネート（以下と2,4-TDI略称する）、2,6-トルエンジイソシアネート（以下2,6-TDIと略称する）、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと略称する）、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパン

ジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等のジイソシアネート等がある。

【0033】

極性基の導入方法としては、ブチレンアジペート等のポリエステル中に三級アミンもしくはスルホン酸金属塩含有グリコールをエステル交換したり、三級アミンもしくはスルホン酸金属塩含有グリコールもしくはアミンの活性水素にカプロラクトンなどを数モルずつ付加したりすることで得られるポリマー成分を原料とし、ウレタン化反応を行うことで容易に可能である。

【0034】

また、より一般的には極性基含有グリコール化合物や極性基含有アミノアルコール化合物または極性基含有ジアミン化合物を鎖延長剤として、直接ウレタン化反応でポリウレタン樹脂中に導入する方法もある。

【0035】

極性基含有活性水素化合物として用いられる三級アミンの種類としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルカノールアミン、アルコキシアシルアミン等がある。より具体的には、*N*-メチルジエタノールアミン (NMDEA)、*N*-メチルジイソプロピルアミン (NMDPA)、ジエチルアミノプロパンジオール (DEAPD)、*N*-(2-アミノエチル)エタノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、(ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、*N*-メチルアニリン、*N*-メチルフエニルアミンなどがある。

【0036】

本発明における三級アミンの極性基量は、 $0.001\text{ mmol/g} \sim 1.0\text{ mmol/g}$

0.1/gであり、好ましくは0.01mmol/g～0.5mmol/gである。極性基量が上記の値より多い場合、塗料の分散性は向上するが、コーティング性は悪くなり、スジが発生しやすくなる傾向がある。少ない場合には、塗料の分散性は悪くなる。

【0037】

スルホン酸アルカリ金属塩としては、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウムなどがあり、効果的な導入量としては、0.001mmol/g～1.0mmol/gで好ましくは0.01mmol/g～0.4mmol/gである。上記より少ない場合には分散に効果が無く、多すぎる場合には、樹脂粘度が高くなりハンドリングが悪く、塗料のチキソ性が大きくなることでコーティング性の悪化を招く。

【0038】

ポリウレタン樹脂の合成方法としては、ポリウレタンの原料となる活性水素化合物とジイソシアネートを任意の有機溶媒中で反応されることで得る溶液合成法と、有機溶媒を使用すること無しに、原料同士を直接混合、反応させる固形合成法がある。

【0039】

具体的に溶液合成法では、ウレタン原料となるポリエステルポリオールと水または分子量62～250のグリコール等の活性水素化合物と、ジイソシアネート化合物を、これらを溶解する有機溶媒中で反応させる。また、固形合成法では、前記の活性水素化合物とジイソシアネート化合物を、押し出し機や混練機等で混合することで直接反応させることで、固形状のポリウレタン樹脂を得る方法である。

【0040】

本発明におけるポリウレタン樹脂は、前記のジイソシアネート成分と先述のポリエステルなどの活性水素化合物成分とを、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対して活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率が1.0を越える活性水素基過剰条件で反応させて得られる。

【0041】

この活性水素基過剰条件は、製造されたポリウレタン前駆体にイソシアネート

基が残存せずに活性水素基含有となるに必要な条件であり、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対する活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率は、1.0～2.0が好ましい。ポリイソシアネート成分含有に伴い、イソシアネート基の平均官能基数とトリオール導入等に伴う活性水素化合物成分の平均官能基数によって、ポリウレタン前駆体製造時にゲル化しない条件を決定し、この条件を満たすように配合することが重要である。ここで、その配合比率は、前記の活性水素化合物とイソシアネート各分子に含まれる反応基の反応性比を考慮にいたった配合比で反応させることによって、ポリウレタン前駆体はゲル化することなく製造できる。

【0042】

本発明のポリウレタン系成分は、熔融状態、バルク状態で、先述した固形合成法により上記の配合条件範囲で各成分を均一に混合し反応させて製造することができる。

【0043】

反応装置としては、上記の均一反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸または多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。反応を早く進めるため、触媒として、ポリウレタンの製造において常用される金属触媒やアミン系触媒を用いることもできる。

【0044】

使用されるポリウレタン樹脂は、数平均分子量5,000～50,000であるポリウレタン樹脂で、好ましくは数平均分子量10,000～40,000、より好ましくは数平均分子量15,000～30,000である。数平均分子量が大きくなると樹脂の溶液粘度が高くなるためハンドリングが悪くなる。

【0045】

＜上層塗料ならびに下層塗料の結合剤組成について＞

先述のとおり、上下層の各々磁性塗料中のウレタン基濃度を同一とするため、同一のポリウレタン樹脂を上下層に同量使用することが望ましい。本発明において、ポリウレタン樹脂の添加量は、磁性粉の重量に対して、5部～20部が好ましい。中でも、本発明のポリウレタン樹脂のみを結合剤とした場合、環境関連物

質である塩化ビニル系共重合体を使用しないでも、特性良好な磁気記録媒体が得られる。

【0046】

本発明において、脂環族含有ポリウレタン樹脂と組み合わせられる結合剤としては、いずれも公知の材料が使用出来る。即ち、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0047】

本発明で使用される強磁性粉末としては、 $\gamma\text{-FeO}_x$ ($x=1.33\sim1.5$)、Co変性ガンマ- FeO_x ($x=1.33\sim1.5$) FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性材料が使用できる。またこれらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ni, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, P, Mn, Zn, Co, Sr, Bなどの原子を含んでもかまわない。

【0048】

本発明においてより有用な磁性粉は強磁性の微粒子メタル粉であり、 $\sigma_s=100\text{Am}^2/\text{kg}$ から $200\text{Am}^2/\text{kg}$ 、BET法による比表面積45から60

m^2/g 、抗磁力 $100\text{ kA}/\text{m} \sim 200\text{ kA}/\text{m}$ で顕著な効果がみられる。

【0049】

ここで、上層と下層にはそれぞれ異なる強磁性体微粉末を使用するのが好ましく、上層はビデオ信号に対応し、下層はオーディオ信号に対応した磁性粉を使用する。本発明に基づく磁気記録媒体に使用されるメタル粉の粒子サイズは、前記上下層共に平均長軸長 $0.01 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ が適当であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満では該メタル粉が超常磁性となり電磁変換特性が著しく低下し、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ を超えると該メタル粒子が多磁区となり電磁変換特性が低下する。従って、多重構造の磁気記録媒体の意図する磁気特性を確保するには平均長軸長 $0.01 \sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ の針状微粒子であるのがよい。ここで、粒子サイズが小さくなる程、磁性塗料での分散性が困難になることや、前記下層は記録波長が前記上層と比べて長いため、粒子サイズも上層より大きいサイズを使用することが望ましい。

【0050】

前記メタル粉の比表面積 (BET) は $25 \sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ が適当であり、より好ましくは $40 \sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではテープ化時の樹脂との相溶性が悪くなって電磁変換特性が低下する。また、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとテープ化時に分散不良を起こしてやはり電磁変換特性が低下する。

【0051】

前記メタル磁性粉の結晶子は $50 \sim 250\text{ }\text{\AA}$ が適当であり、より好ましくは $100 \sim 200\text{ }\text{\AA}$ である。 $50\text{ }\text{\AA}$ 未満では磁性粉が超常磁性となり電磁変換特性が著しく低下し、 $250\text{ }\text{\AA}$ を超えるとノイズが増大して電磁変換特性が低下する。

【0052】

ここで、上層磁性粉としては、ビデオ特性での高出力を得るためや、長期間の保存に耐える耐候性を確保するため、Co を含有することが望ましい。Co 含有量が 3 at. \% 未満ではこのような作用効果を十分に得られないことがある。従って、前記上層の前記磁性粉中に含有される Co 量は、 $3\text{ at. \%} \sim 50\text{ at. \%}$ 、より好ましくは $5 \sim 40\text{ at. \%}$ 、更に好ましくは $5 \sim 35\text{ at. \%}$ であることが好ましい。ここで、at. % は原子数の百分率である。

【0053】

メタル磁性粉に含有する元素として、Alは、前記針状の微細粉の分散性（焼結防止性）の改善及び還元時の粒子の形状保持に顕著な効果を有する。Alが0.1at.%未満ではこのような効果を発揮することは難しく、20at.%を超えるような多量の含有量では前記飽和磁化 σ_s が低下し、磁気特性が劣化するようになるので、0.1～20at.%の範囲、好ましくは1～15at.%、更に好ましくは5～10at.%の範囲で含有させることがよい。なお、この含有量はAlが化合物（酸化物）として含有されている場合、化合物の量ではなく化合物中のAl元素の含有量を言う。

【0054】

同様に磁性粉にはYを含む（もしくはその他の希土類元素）ことで、塗料の分散性が向上し、ビデオ出力がより向上する。Yは、該メタル粉の焼結防止ひいては分散性の改善に有効に作用する。その含有量が0.1at.%未満ではその効果が小さくて焼結し易くなり、10at.%を超えると該元素の酸化物の量が多くなって前記飽和磁化 σ_s が小さくなり、前記第2磁性層（上層）用のメタル磁性粉として不適当なものとなる。また塗料の分散性に効果がある範囲は、0.5～5.0at.%である。希土類元素としては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Gd等が挙げられ、これらが複合して含有する場合にもその総量を0.1～10at.%とする。なお、この含有量はこれらの元素が化合物として含有されている場合、化合物の量ではなく化合物中の当該元素の含有量を言う。

【0055】

その他については、上層及び下層の前記磁性粉に添加されるその他の元素としては、従来公知のものが使用できる。

【0056】

その他、本発明に基づく磁気記録媒体において、磁性層に混入される前記強磁性粉末以外の組成物である結合剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤、或いは磁性塗料を調製するのに使用される溶剤、非磁性支持体等は従来公知のものがいずれも適応可能であり何ら限定されない。

【0057】

非磁性支持体の素材としては、一般に磁気記録媒体に使用されるものを使用することができ、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリアミドイミド、その他のプラスチック、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等である。

【0058】

本発明に基づく磁気記録媒体に使用できるカーボンブラックとしては、例えば「カーボンブラック便覧（カーボンブラック協会編）」を参考にすることができ、カーボンの種類に関して何ら限定されない。

【0059】

また、本発明で使用されるカーボンブラックは、DBP吸油量が、30～150 ml/100 g、好ましくは50～150 ml/100 gであり、且つ、平均粒子径が5～150 nm、好ましくは15～50 nmであり、さらにBET法による比表面積が、40～300 m²/g、好ましくは100～250 m²/gであるものが効果的である。また、タップ密度は0.1～1 g/cc、pHは2.0～10が好ましい。DBP吸油量がより多いカーボンブラックは、粘度が高くなり、分散性が著しく悪化する。少ない場合では、分散性が悪いため分散工程に時間がかかる。平均粒子径は、より小さいもの程分散時間がかかるが表面性が良く、大きくなる程表面性が悪くなる。このため、先述の範囲が好ましい。

【0060】

以上のような条件を満たすカーボンブラックとしては、例えば、コロニアンカーボン社製の商品名ラーベン（RAVEN）1250（粒径23 nm、BET値135.0 m²/g、DBP吸油量58.0 ml/100 g）、ラーベン1255（粒径23 nm、BET値125.0 m²/g、DBP吸油量58.0 ml/100 g）、ラーベン1020（粒径27 nm、BET値95.0 m²/g、

DBP吸油量60.0ml/100g)、ラーベン1080(粒径28nm、BET値78.0m²/g、DBP吸油量65.0ml/100g)、ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060、ラーベン3300、ラーベン450、ラーベン780等、又は、コンダクテック(CONDUCTEX)社製の商品名SC(粒径20nm、BET値220.0m²/g、DBP吸油量115.0ml/100g)でもよい。

【0061】

また、旭カーボン社製の商品名#80(粒径23nm、BET値117.0m²/g、DBP吸油量113.0ml/100g)、三菱化成社製の商品名#22B(粒径40nm、BET値5.0m²/g、DBP吸油量131.0ml/100g)、同#20B(粒径40nm、BET値56.0m²/g、DBP吸油量115.0ml/100g)、キャボット社製の商品名ブラックパールズ(BLACK PEARLS)L(粒径24nm、BET値250.0m²/g、DBP吸油量60.0ml/100g)、ブラックパールズ800(粒径17.0nm、BET値240.0m²/g、DBP吸油量75.0ml/100g)、ブラックパールズ1000、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ700、ブラックパールズ905等でもよい。また、より大きな粒径のカーボンとしてはMTカーボン(コロンビアンカーボン社製、粒子径350nm)、サーマックスMT等も使用できる。

【0062】

研磨剤としては、例えば、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、2硫化モリブデン、磁性酸化鉄の原料を脱水、アニール処理した針状 α -酸化鉄及び必要によりそれらをアルミ及び/又はシリカで表面処理したもの等が単独又は組み合わせて使用される。

【0063】

これら非磁性粉末の粒子サイズは、通常、0.01~2 μ m、好ましくは0.

0.15～1.00 μm 、更に好ましくは0.015～0.50 μm の範囲であるが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は、通常、0.05～2 g/cc、好ましくは0.2～1.5 g/ccである。比表面積は、通常、1～200 m^2/g 、望ましくは5～100 m^2/g 、更に望ましくは7～80 m^2/g である。結晶子サイズは、通常、0.01～2 μm 、好ましくは0.015～1.00、更に好ましくは0.015～0.50 μm の範囲である。DBPを用いた吸油量は、通常、5～100 $\text{ml}/100\text{g}$ 、望ましくは10～80 $\text{ml}/100\text{g}$ 、更に望ましくは20～60 $\text{ml}/100\text{g}$ である。比重は通常、1～12、好ましくは2～8である。形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでもよい。

【0064】

また、上記の非磁性粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物で処理してもよい。その際、純度は通常、70%以上であれば効果を減ずることにはならない。例えば、酸化チタンを用いる場合、表面をアルミナで処理することが一般的に用いられている。強熱減量は、20%以下であることが望ましい。本発明に用いられる上記無機粉体のモース硬度は6以上のものが望ましい。

【0065】

さらに、前記研磨剤は、例えば、 α -アルミナ、 β -アルミナ、溶融アルミナ、酸化チタン等を主成分にして、モース硬度6以上の公知の材料が単独又は組み合わせて使用してもよい。

【0066】

本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、昭和電工社製の商品名UA5600、同UA5605、住友化学社製の商品名AKP-20、同AKP-30、同AKP-50、同HIT-50、同HIT-100、同ZA-G1、日本化学工業社製の商品名G5、同G7、同S-1、戸田工業社製の商品名TF-100、同TF-120、同TF-140、同DPN250BX、同DBN270BX、石原産業社製の商品名TTO-51B、同TTO-55A、同TTO-5

5B、同TTO-55C、同TTO-55S、同TTO-55D、同FT-1000、同FT-2000、同FTL-100、同FTL-200、同M-1、S-1、同SN-100、チタン工業社製の商品名ECT-52、同STT-4D、同STT-30D、同STT-30、同STT-65C、三菱マテリアル社製の商品名T-1、日本触媒社製の商品名NS-O、同NS-3Y、同NS-8Y、テイカ社製の商品名MT-100S、同MT-100T、同MT-150W、同MT-500B、同MT-600B、同MT-100F、堺化学社製の商品名FINE X-25、同BF-1、同BF-10、同BF-20、同BF-1L、同BF-10P、同和鉱業社製の商品名DEFIC-Y、同DEFIC-R、チタン工業社製の商品名Y-LOPが挙げられる。

【0067】

潤滑剤としては、従来公知のものがいずれも使用できる。例えば、高級脂肪酸エステル、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコン、弗素含有シリコン、又はその他の弗素系潤滑剤、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル及び金属塩、ポリフェニルエーテル、弗化アルキルエーテル、アルキルカルボン酸アミン塩及び弗化アルキルカルボン酸アミン塩等のアミン系潤滑剤、並びに炭素数12～24のアルコール類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい）、炭素数12～24の高級脂肪酸などが使用できる。

【0068】

また、上記高級脂肪酸エステル成分としては、炭素数12～32の高級脂肪エステル類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい）であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、オレイン酸、エイコ酸、エライジン酸、ヘベン酸、リノール酸、リノレイン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル等がある。

【0069】

具体的な化合物名としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステ

アリン酸ブトキシエチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸イソオクチル、パルミチン酸ブチル等が挙げられる。また潤滑剤は、複数の潤滑剤と混合してもかまわない。

【0070】

帯電防止剤としては、先述のカーボンブラックの他に、天然界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等の公知の帯電防止剤が使用可能である。

【0071】

本発明においては公知のカップリング剤を使用しても構わない。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。ここで、当該磁性粉100重量部に対するカップリング剤の添加量は、0.05～10.00重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5.00重量部である。

【0072】

シランカップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物や β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物や γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメキシシランなどのアミノシラン化合物や γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物などが好適に用いることができる。

【0073】

チタネート系カップリング剤としては、テトラ- n -ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス[2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート][2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート-0](2-プロパノレート)チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(

ジオクチルホスファイト-0") (2-プロパノレート) チタニウム、ビス (ジオクチルホスファイト-0") [1, 2-エタンジオレート (2-) -0, 0'] チタニウム、トリス (ドデシルベンゼンスルフォネート-0) (2-プロパノレート) チタニウム、テトラキス [2, 2-ビス [(2-プロペニルオキシ) メチル] -1-ブタノレートチタネート等が挙げられる。

【0074】

具体的な商品名としては、例えば、味の素社製のプレナクトKR TTS、KR 46B、KR 55、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等が好適に用いることができる。

【0075】

アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、具体的な商品名としては、味の素社製のプレナクトAL-M等が好適に用いることができる。

【0076】

本発明において、メタル磁性粉を使用する場合、表面を改質するため、単分子のカルボン酸や、多官能の果実酸を添加すると効果的である。多官能の果実酸としては、安息香酸、フタル酸、クエン酸、リンゴ酸などが挙げられ、公知のものが使用できる。

【0077】

本発明では、より耐久性を持たせるため平均官能基数2以上のイソシアネート系硬化剤を含む構成としてもよい。即ち、ポリイソシアネートのポリメリック体やポリイソシアネートのポリオールアダクトは、いずれも本発明において好適に使用できる。上記の中でも、ジイソシアネートの三量体である環状の骨格を有するイソシアヌレートはより反応性に富む硬化剤であり、耐久性向上については効果的である。

【0078】

また、イソシアネート硬化剤としては、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートが挙げられ、これらと活性水素化合物との付加体が好ましい

。

【0079】

芳香族ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート（TDI）、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、p-フェニルジイソシアネート、m-フェニルジイソシアネート、1, 5-ナフチルジイソシアネート等を挙げることができる。

【0080】

また、脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等を挙げることができる。

。

【0081】

さらに、これらと付加体を形成する活性水素化合物としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等があり、平均分子量は、100～5000の範囲のものが好ましい。

【0082】

硬化剤の添加量としては、バインダー樹脂の重量比で0～20重量部が一般的であり、好ましくは0～10重量部である。ここで、理論上は、ポリウレタン樹脂組成物（若しくは結着剤樹脂組成物）中の活性水素と当量のイソシアネート量となる硬化剤重量で、十分な添加量となる。しかしながら実際の製造上では、水分などにより硬化剤成分のイソシアネートが反応してしまうため、活性水素と当量のイソシアネート量では、不十分である場合が多く、このため活性水素当量より10%～50%過剰量の硬化剤を添加するのが効果的である。

【0083】

ここで、イソシアネート硬化剤を使用する場合、イソシアネートと、結合剤中の活性水素との反応によりウレタン基を生ずることから、上層と下層に添加される硬化剤の重量は、先述のポリウレタン樹脂と同様に上下層同量とすることが望

ましい。

【0084】

さらに、ポリイソシアネートからなる硬化剤を使用した場合、磁性塗料をコーティング後、40℃～80℃の温度で数時間硬化反応を促進させることにより、より強い接着性が得られる。

【0085】

また、磁性塗料を調製するための溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸エチルモノエチルエーテル等のエステル系溶媒、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素系溶媒、メチレンクロリド、エチレンクロリド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素含有系溶媒が挙げられる。また、その他にも従来公知の有機溶媒を使用することができる。

【0086】

磁性塗料を調製する方法としては、いずれも公知の方法が利用できる。例えば、ロールミル、ボールミル、サンドミル、トロンミル、高速ストーンミル、バスケットミル、ディスパー、ホモミキサー、ニーダー、連続ニーダー、エクストルーダー、ホモジナイザー及び超音波分散機等を用いることができる。

【0087】

本発明に基づく磁気記録媒体において、非磁性支持体の磁性層側と反対の面に、非磁性のバックコート層を設けてもよい。バックコート層の厚みは0.3～1.0μmであり、公知のものが利用できる。

【0088】

磁性塗料の塗布では、非磁性支持体上に直接行う前に、接着剤層等の下塗り層や、非磁性支持体上に、コロナ放電処理や電子線照射処理等の前処理を施しても構わない。

【0089】

非磁性支持体上への塗布の方法としては、押し出しコート（ダイコート）によ

る同時重層塗布が本発明でより効果がある。本発明ではエアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、グラビアコート、トランスファーロールコート、キャストコート等の公知の方法も使用できる。

【0090】

ここで、場合によっては、接着強度を上げる等の理由で、非磁性支持体と前記第一磁性層（下層）との間に、先述した公知の結合剤を主成分とする層（下塗り層）を設けても構わない。

【0091】

（実施形態例）

以下、本発明の具体的な実施形態例について説明するが、本発明はこの実施形態例に限定されるものではない。

【0092】

<磁性層の作製>

下記に示した組成に基づき、各磁性層を構成する各塗料を調製した。

<上層磁性層塗料の作製>

メタル磁性粉 100重量部

平均長軸長 : 0.15 μm

比表面積 : BET法で60 m^2/g

結晶粒径 : 150 Å

保磁力 H_c : 130 (kA/m)

飽和磁化 σ_s : 130 (Am^2/kg)

塩化ビニル系共重合体 変量

（詳細は表2～4に記載。）

ポリエステルポリウレタン樹脂 変量

（詳細は表1に記載。）

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5重量部

（住友化学社製、商品名：HIT-50）

カーボンブラック 1重量部

(キャボット社製、商品名：BP-L)

無水クエン酸 3重量部

ポリイソシアネート 4重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネートL。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

ミリスチン酸 1重量部

ステアリン酸ブチル 1重量部

メチルエチルケトン 80重量部

メチルイソブチルケトン 80重量部

トルエン 80重量部

上述した上層磁性塗料組成を三本ロールで混練した後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート4重量部、ミリスチン酸1重量部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均口径を有するフィルターで濾過し、上層磁性塗料液とした。

<下層磁性層塗料の作製>

メタル磁性粉 100重量部

平均長軸長 : $0.25\mu\text{m}$

比表面積 : BET法で $60\text{m}^2/\text{g}$

結晶粒径 : 200\AA

保磁力 H_c : $125(\text{kA}/\text{m})$

飽和磁化 σ_s : $110(\text{Am}^2/\text{kg})$

塩化ビニル系共重合体 変量

(詳細は表2～4に記載。)

ポリエステルポリウレタン樹脂 変量

(詳細は下記表1に記載。)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5重量部

(住友化学社製、商品名：HIT-50)

カーボンブラック 1重量部

(キャボット社製、商品名：BP-L)

無水クエン酸 3重量部

ポリイソシアネート 4 重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート L。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

ミリスチン酸 1 重量部

ステアリン酸ブチル 1 重量部

メチルエチルケトン 80 重量部

メチルイソブチルケトン 80 重量部

トルエン 80 重量部

上述した下層磁性塗料組成を連続ニーダーで混練した後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート 4 重量部、ミリスチン酸 1 重量部を加え、 $1\ \mu\text{m}$ の平均口径を有するフィルターで濾過し、下層磁性塗料液とした。

【0093】

また、以下に示す組成でバックコート塗料を作製した。

＜バックコート用非磁性塗料の作製＞

カーボンブラック 100 重量部

旭カーボン社製 #80 (粒径 $23\ \text{nm}$ 、BET 値 $117.0\ \text{m}^2/\text{mg}$)

カーボンブラック 5 重量部

(エンジニアド社製 N990 平均粒子径 $350\ \text{nm}$)

ルチル型酸化チタン 3 重量部

(チタン工業社製 KR-310 粒子径 $0.38\ \mu\text{m}$)

ポリウレタン樹脂 25 重量部

(ポリカーボネートポリオール／ネオペンチルグリコール HDI 系ポリウレタン、分子量 35000、N-メチルジエタノールアミン = 0.2 wt % 含有)

ニトロセルロース 15 重量部

(旭化成社製、商品名：NC-1/2H)

ポリイソシアネート 20 重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート L。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

メチルエチルケトン 1 8 0 重量部

メチルイソブチルケトン 1 8 0 重量部

トルエン 1 8 0 重量部

上述した非磁性塗料組成を三本ロールにて混練後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート 2 0 重量部を加え、 $1\ \mu\text{m}$ の平均口径を有するフィルターで濾過し、バックコート用非磁性塗料液とした。

【0 0 9 4】

上記に作製した各磁性塗料液を厚さが $10\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに、それぞれ $3.0\ \mu\text{m}$ の厚みとなるように磁性層二層を同時塗布し、乾燥及びカレンダー処理後、硬化した。次に、上記に作製したバックコート用非磁性塗料を、上記のポリエチレンテレフタレートフィルムの磁性面と反対の面側に $0.8\ \mu\text{m}$ の厚みで塗布、乾燥し、得られた幅広の磁性フィルムを $1/2$ インチ幅に裁断してビデオテープを作製した。また、これをソニー製HDCAM用のカセットに組み込み、実施形態例 1 ～ 3 5 及び比較例 1 ～ 2 9 のカセットテープを作製した。

<測定方法>

(電磁変換特性の測定)

HDCAMカセットに組み込んでなる上記サンプルを、SONY社製HDCAMビデオレコーダー(HDW-500)でデジタルのビデオ信号 46.98MHz とアナログオーディオ信号 1kHz での出力を測定し、比較例-1を 0dB として示した。また、同様に $+1.0\text{MHz}$ でのC/Nについて比較例-1を 0dB として示した。

【0 0 9 5】

ここで、電磁変換特性の測定において、規準としたテープより -0.5dB 以下では特性上劣るものと判断でき、 -2.0dB 以下では、各種のフォーマットでの規格を満足しないと判断できる。

【0 0 9 6】

(表面粗度測定)

JIS-B0601に従い以下の条件で測定した。尚、サンプルは $n=3$ で測

定し、平均中心線粗さ（S R a）の平均値を求めた。

【0 0 9 7】

測定器 E T - 3 0 H K

メーカー 小坂研究所

測定条件

接触端曲率半径 $2 \mu\text{m}$ の触針法

測定範囲 $250 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$

高さ倍率 $\times 100, 000$ 倍

カットオフ $80 \mu\text{m}$ 。

（耐久性測定）

SONY社製HDCAMビデオレコーダー（HDW-2000）で、100時間分の記録再生を行い、ビデオ信号の出力波形を測定し、以下の規準で評価した。

【0 0 9 8】

○；ビデオ信号で出力の劣化がないもの

△；出力が劣化するものの、回復するもの、若しくは -2.0dB 以内であるもの

×；ヘッドクログの発生したもの。

【0 0 9 9】

実施形態例、比較例に使用したポリウレタン樹脂の構成を表-1に示す。なお、PU1～PU13は本発明で使用されるポリウレタン樹脂であり、PU14～PU23は比較例に使用されるポリウレタン樹脂である。

【0 1 0 0】

結果を表2～表4に示す。

【0 1 0 1】

【表 1】

実施形態例のポリウレタン樹脂 PU1~13

	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8	PU9	PU10
ポリエステル	IP/TP CHDM/NPG	—	—	—	—	—	—	—	—	CHDM/DNH
ジイソシアネート 極性基 (mmol/g)	MDI DEAPD 0.05	— — 0.1	— — 0.2	— — 0.5	— — 0.7	— — 0.2	— — 0.2	— — 0.05	— — 0.2	— — —
分子量 Mn(×1000) Mw(×1000)	25,000 51,000	26,000 52,300	25,000 51,200	24,800 50,600	25,600 52,300	36,000 72,100	18,300 39,500	20,000 41,000	28,000 59,000	30,000 60,800

	PU11	PU12	PU13
ポリエステル	IP/AA CHDM/BG	— H-BPA	— H-BPA/HG
ジイソシアネート 極性基 (mmol/g)	TDI DEAPD 0.2	— — —	HDI — —
分子量 Mn(×1000) Mw(×1000)	48,000 95,000	22,000 48,200	33,000 68,200

比較例のポリウレタン樹脂 PU14~23

	PU14	PU15	PU16	PU17	PU18	PU19	PU20	PU21	PU22	PU23
ポリエステル	IP/TP BG/NPG	— PG/HG	— EG/NPG	IP/AA DMH/NPG	— HG/Gy	— HG/BG	IP/TP NPG	— —	IP/AA —	IP/TP —
ジイソシアネート 極性基 (mmol/g)	MDI DEAPD 0.2	— — —	— — —	— — —	— — —	TDI SO ₃ Na —	— — —	— — —	HDI — —	— — DEAPD
分子量 Mn(×1000) Mw(×1000)	23,000 48,000	36,000 73,400	16,300 35,200	46,000 92,000	24,500 50,000	31,000 62,500	41,000 83,200	30,000 61,000	23,600 49,600	20,500 42,000

グリコール類	EG	PG	BG	NPG	HG	DMH	Gy	TMP	H-BPA	CHD	CHDM
酸類	エチレングリコール	1,3-プロピレングリコール	1,4-ブタンジオール	ネオペンチルグリコール	1,6-ヘキサングリコール	ジメチロールヘキサン	グリセリン	トリメチロールプロパン	水添ビスフェノール A	シクロヘキサングリコール	1,4-シクロヘキサングリコール
TP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
AA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DEAPD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NMDEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DEMPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃ Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0102】

【表 2】

	上層磁性層結合剤組成				下層磁性層結合剤組成				テープ特性			
	PU種類	添加量	結合剤	添加量	PU種類	添加量	結合剤	添加量	ビデオ電特	感度	表面粗度	耐久性
	表1参照	重量部	MR-110	重量部	表1参照	重量部	MR-110	重量部	46.98MHz	1kHz	(nm)	HDW-2000
実施形態例1	PU1	10	↑	↑	PU1	10	↑	↑	+0.5	+0.2	6.3	○
実施形態例2	PU2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.7	+0.5	5.9	○
実施形態例3	PU3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.0	+0.7	5.5	○
実施形態例4	PU4	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.5	+1.0	4.8	○
実施形態例5	PU5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.8	+0.4	5.5	○
実施形態例6	PU6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.2	+0.8	5.3	○
実施形態例7	PU7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.1	+0.7	5.4	○
実施形態例8	PU8	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.2	+0.1	6.5	○
実施形態例9	PU9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.8	+1.2	4.6	○
実施形態例10	PU10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.7	+1.0	4.7	○
実施形態例11	PU11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.6	+0.3	6.1	○
実施形態例12	PU12	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.7	+0.3	6.0	○
実施形態例13	PU13	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.8	+0.4	5.7	○
比較例1	PU14	10	MR-110	8	PU14	10	MR-110	8	+0.0	+0.0	6.8	△
比較例2	PU15	↑	↑	↑	PU15	↑	↑	↑	-1.8	-0.2	8.2	△
比較例3	PU16	↑	↑	↑	PU16	↑	↑	↑	-1.0	-0.5	7.4	△
比較例4	PU17	↑	↑	↑	PU17	↑	↑	↑	-0.8	-0.4	7.3	△
比較例5	PU18	↑	↑	↑	PU18	↑	↑	↑	-1.8	-1.5	7.9	△
比較例6	PU19	↑	↑	↑	PU19	↑	↑	↑	-1.8	-1.6	8.0	△
比較例7	PU20	↑	↑	↑	PU20	↑	↑	↑	-1.6	-1.2	7.9	△
比較例8	PU21	↑	↑	↑	PU21	↑	↑	↑	-1.5	-1.0	7.8	△
比較例9	PU22	↑	↑	↑	PU22	↑	↑	↑	-0.7	-0.4	7.3	△
比較例10	PU23	↑	↑	↑	PU23	↑	↑	↑	-2.4	-2.0	8.8	△

商品名 MR-110、日本ゼオン株式会社、水酸基及びヒドロキシ基含有塩化ビニル系共重合体、平均重合度 300 (JIS K 6721)

商品名 ビニライト VAGH、ユニオンカーバイド社製、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重合度 420)

商品名 ビニライト VNCH、ユニオンカーバイド社製、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重合度 450)

【0103】

【表 3】

	上層磁性層結合剤組成				下層磁性層結合剤組成				テープ特性			
	PU種類	添加量	結合剤	添加量	PU種類	添加量	結合剤	添加量	ビデオ電特		感度	表面粗度
	表1参照	重量部		重量部	表1参照	重量部		重量部	46.98MHz	CN	1kHz	HDW-2000
実施形態例14	PU1	10	VAGH	8	PU1	10	VAGH	8	+0.3	+0.1	+0.2	6.7
実施形態例15	PU2	1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.5	+0.4	+0.5	6.3
実施形態例16	PU3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.7	+0.6	+0.6	6.2
実施形態例17	PU4	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.3	+0.6	+0.8	5.6
実施形態例18	PU5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.4	+0.4	+0.5	6.5
実施形態例19	PU6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.7	+0.5	+0.6	6.0
実施形態例20	PU7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.6	+0.6	+0.5	6.6
実施形態例21	PU8	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.1	+0.0	+0.1	6.8
実施形態例22	PU9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.4	+1.0	+0.5	5.3
実施形態例23	PU10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.3	+0.8	+0.4	5.5
実施形態例24	PU11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+0.9	+0.2	+0.5	6.0
実施形態例25	PU12	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.1	+0.1	+0.5	5.7
実施形態例26	PU13	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	+1.3	+0.3	+0.5	5.4
比較例11	PU14	10	VAGH	8	PU14	10	VAGH	8	-0.5	-0.1	-0.3	7.3
比較例12	PU15	↑	↑	↑	PU15	↑	↑	↑	-2.6	-2.0	-0.2	9.3
比較例13	PU16	↑	↑	↑	PU16	↑	↑	↑	-1.9	-0.6	-0.3	8.6
比較例14	PU17	↑	↑	↑	PU17	↑	↑	↑	-2.0	-1.0	-0.3	8.8
比較例15	PU18	↑	↑	↑	PU18	↑	↑	↑	-2.4	-1.3	-0.3	8.9
比較例16	PU19	↑	VMCH	10	PU19	↑	VMCH	10	-3.0	-2.3	-1.0	8.9
比較例17	PU20	↑	↑	↑	PU20	↑	↑	↑	-3.1	-2.9	-1.0	9.1
比較例18	PU21	↑	↑	↑	PU21	↑	↑	↑	-3.3	-3.0	-1.3	9.0
比較例19	PU22	↑	↑	↑	PU22	↑	↑	↑	-3.4	-3.1	-1.0	9.5
比較例20	PU23	↑	↑	↑	PU23	↑	↑	↑	-3.5	-3.2	-1.1	9.7

商品名 MR-110, 日本ゼオン併製, エポキシ基, 水酸基及び硫醇基含有塩化ビニル系共重合体, 平均重合度 300 (JIS K 6721)

商品名 ビニライト VAGH, ユニオンカーボナイド社製, 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度 420)

商品名 ビニライト VMCH, ユニオンカーボナイド社製, 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度 450)

【0104】

【表 4】

	上層磁性層結合剤組成				下層磁性層結合剤組成				テープ特性				
	PU 種類 表1参照	添加量 重量部	結合剤	添加量 重量部	PU 種類 表1参照	添加量 重量部	結合剤	添加量 重量部	ビデオ電特 46.98MHz	C/N	感度 1kHz	表面粗度 (nm)	耐久性 HDW 2000
実施形態例9	PU9	10	MR-110	8	PU9	10	MR-110	8	+1.8	+1.2	+1.2	4.6	○
実施形態例27	PU9	10	MR-110	8	PU9	5	MR-110	13	+2.0	+0.4	+0.4	4.5	○
実施形態例28	PU9	5	PU9	13	PU9	5	PU9	13	+1.6	+1.0	+1.3	5.0	○
実施形態例29	PU9	5	PU9	13	PU9	13	PU9	5	+1.7	+0.3	+1.2	5.1	○
実施形態例30	PU9	18	PU9	18	PU9	18	PU9	18	+1.9	+1.5	+1.2	4.7	○
実施形態例31	PU10	18	PU10	18	PU10	18	PU10	18	+1.7	+1.0	+1.0	5.3	○
実施形態例32	PU10	18	PU10	18	PU10	18	PU10	18	+1.5	+1.2	+1.1	5.2	○
実施形態例33	PU11	18	PU11	18	PU11	18	PU11	18	+0.8	+0.8	+1.0	5.6	○
実施形態例34	PU12	18	PU12	18	PU12	18	PU12	18	+0.7	+0.5	+0.9	5.8	○
実施形態例35	PU13	18	PU13	18	PU13	18	PU13	18	+0.9	+0.6	+0.9	6.0	○
比較例21	PU14	18	PU14	18	PU14	18	PU14	18	-0.2	-0.1	+0.9	6.9	△
比較例22	PU15	18	PU15	18	PU15	18	PU15	18	-2.0	-1.7	+0.8	8.6	△
比較例23	PU16	18	PU16	18	PU16	18	PU16	18	-1.0	-0.6	+0.9	7.6	△
比較例24	PU9	18	PU9	18	PU9	18	PU9	18	+1.4	+0.5	-0.3	5.2	○
比較例25	PU14	18	PU14	18	PU14	18	PU14	18	+1.2	+0.6	-0.2	5.6	○
比較例26	PU15	18	PU15	18	PU15	18	PU15	18	+1.0	+0.4	-0.2	5.5	○
比較例27	PU14	18	PU14	18	PU14	18	PU14	18	-0.2	+0.0	-0.2	7.2	△
比較例28	PU15	18	PU15	18	PU15	18	PU15	18	-1.6	-1.5	-0.3	7.9	△
比較例29	PU16	18	PU16	18	PU16	18	PU16	18	-0.8	-0.6	-0.3	7.3	△

商品名 MR-110、日本ゼオン株式会社、エポキシ基、水酸基及び炭酸基含有塩化ビニル系共重合体、平均重合度 300 (JIS K 6721)
商品名 ビニライト VAGH、ユニオンカーバイド社製、塩化ビニル-酢酸ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重合度 420)
商品名 ビニライト VMCH、ユニオンカーバイド社製、塩化ビニル-酢酸ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重合度 450)

【0105】

表-2 において、比較例 1～比較例 10 は、脂環族を含有しないポリウレタン

樹脂と塩ビ系共重合体（日本ゼオン社製 MR-110）を使用した場合であり、耐久性が満足できず、さらにビデオ電特も低い。これに対して、実施形態例 1～13 は脂環族を含有するポリウレタン樹脂との組み合わせであり、比較例と同一の塩ビ系共重合体との組み合わせのいずれにおいても、耐久性ならびに電磁変換特性が良好あることがわかる。

【0106】

ここで、実施形態例-1～実施形態例-5 は同一組成のポリウレタン樹脂中の三級アミン極性基の含有量を変化させたものである。ここで、三級アミンの極性基量は 0.05 mmol/g 以下ではビデオの電磁変換特性も他の実施形態例と比較して低めであり、また、 0.5 mmol/g 以上に増やした場合でも電磁変換特性への効果が飽和していることが示唆される。また、極性基としてカルボン酸を使用した場合、その電磁変換特性に対する効果が少ないことがわかり、本発明の特許請求の範囲を支持している。ここで、カルボン酸を 0.05 mmol/g 以上をしたポリウレタン樹脂を合成しようと試みたが、カルボン酸はウレタン化反応の不触媒効果をもつことから、目標としたポリウレタン樹脂を得ることは出来なかった。

【0107】

同様に表-3 では表-2 と同じ構成のポリウレタン樹脂に対して UCC 社製塩酢ビ系共重合体 VAGH、塩酢ビ系共重合体 VMCH を組み合わせた例である。実施形態例 14～26 では、実施形態例-1～13 と同様に耐久性、電磁変換特性も良好である。しかしながら、MR-110 との組み合わせより、VAGH の分散性が劣るため、電磁変換特性は劣ることがわかる。一方、比較例-11～比較例-20 のいずれも、電磁変換特性は悪く、特に VMCH との組み合わせでは耐久性が著しく悪化することがわかる。

【0108】

表-4 に示した、実施形態例-27～実施形態例-29 は、実施形態例-9 では上層と下層の MR-110 とポリウレタン樹脂との比率が同等であるのに対して、上層と下層の MR-110 とポリウレタン樹脂の比率が異なる場合の例である。実施形態例-27、実施形態例-29 では上層と下層の結合剤組成が異なる

ことから、上層と下層の磁性塗料の粘度特性に差が生じ、このため、上層と下層の界面が不連続となることから、C/Nの悪化傾向が見られる。これに対して、実施形態例-28は実施形態例-9と比べてMR-110とポリウレタン樹脂との比率は異なるものの、上層と下層の結合剤組成は同じであることから、C/Nはどちらも良好である。

【0109】

また、実施形態例-30～35は本発明のポリウレタン樹脂のみを上層並びに下層に使用した場合であるが、これらの結果はいずれも良好であり、塩ビ系共重合体などと組み合わせることなく良好な磁気記録媒体も得られる。このため、オゾン層破壊の原因物とされる、塩素系樹脂を使用しないでも特性の良好な磁気記録媒体を生産できる手法としても効果的である。

【0110】

比較例-21から比較例-23では下層を本発明のポリウレタン樹脂とし、上層は比較例のポリウレタン樹脂とした場合である。この場合、粗度も悪目でビデオの出力も低めであるのに対して、オーディオの特性は良好である。また、ヘッドと摺動する上層の耐久性が悪目であることがわかる。一方で、比較例-24から比較例-26では、上層を本発明のポリウレタン樹脂とし、下層は比較例のポリウレタン樹脂とした場合であり、前者とは逆に、ビデオの電磁変換特性は良好なものの、オーディオの特性には効果が見られないことがわかる。

【0111】

比較例-27～比較例-29では比較例のポリウレタン樹脂を上下層に使用した例であるが、本発明の樹脂を使用した実施形態例-30～実施形態例-35と比較していずれの場合も電磁変換特性も低く、耐久性も悪いことがわかる。

【0112】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、第一磁性層（下層）と第二磁性層（上層）に含有する脂環族ポリウレタン樹脂により、デジタル記録のフォーマットを満足し、かつ、アナログオーディオのような深層記録の特性も同時に向上させることができる。また、磁気記録媒体の耐久性を向上させることができる。

【 0 1 1 3 】

即ち、業務用 V T R などのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができかつ電磁変換特性ならびに耐久性を向上させることができる磁気記録媒体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

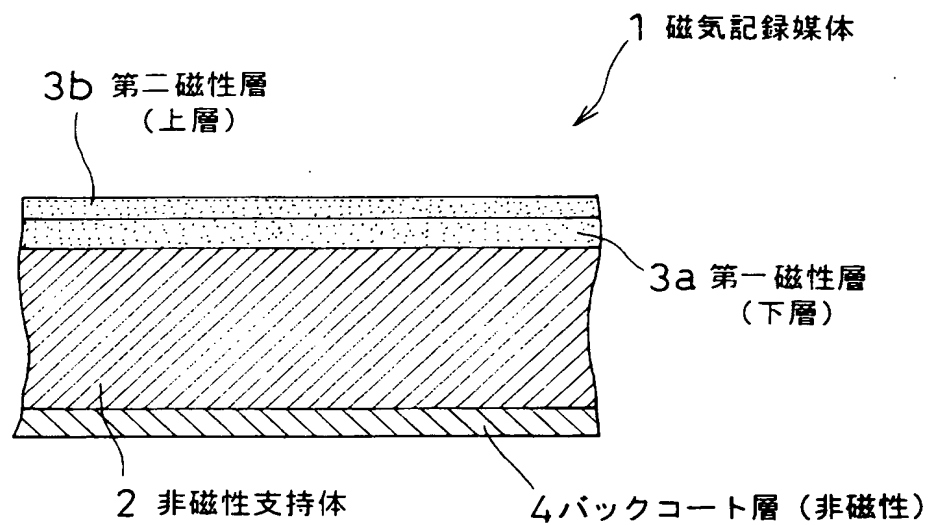
本発明の実施の形態による磁気記録媒体の概略断面図。

【符号の説明】

1 …磁気記録媒体、2 …非磁性支持体、3 a …第一磁性層（下層）、3 b …第二磁性層（上層）、4 …バックコート層（非磁性）。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 デジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができ、かつ電磁変換特性ならびに耐久性の向上を図ることができる磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体 2 上に、異なる強磁性体からなる磁性塗料を第一磁性層 3 a、第二磁性層 3 b の順に塗布形成してなる塗布型の磁気記録媒体 1 において、前記第一磁性層 3 a および第二磁性層 3 b はともに、脂環族骨格を有するポリエステルポリオールと、ジイソシアネートよりなるポリウレタン樹脂を含有する。

【選択図】 図 1

；

特願 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社